

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la

THÈSE

présentée

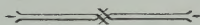
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

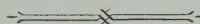
par

Michel FEDOROFF



SUJET DE LA THÈSE :

Analyse systématique
du molybdène par activation



Soutenue le 27 Juin 1970 devant la commission d'examen.

M. G. CHAUDRON Président

M. A. MICHEL	}	Examineurs
M. J. OUDAR		
M. Ph. ALBERT		

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la

THÈSE

présentée

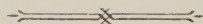
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

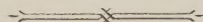
par

Michel FEDOROFF



SUJET DE LA THÈSE :

**Analyse systématique
du molybdène par activation**



Soutenue le 27 Juin 1970 devant la commission d'examen.

M. G. CHAUDRON Président

M. A. MICHEL
M. J. OUDAR
M. Ph. ALBERT

} Examinateurs

12. 0. 1950
A. G. 1950

ARTICLE PRINCIPAL

Présenté en 1950

THÈSE

Présentée

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

Michel FÉDOROFF

SUJET DE LA THÈSE

Analyse systématique
du molybdène par activation



Exemplaire n° 10. 1950 de la collection de la bibliothèque

M. F. FÉDOROFF

A. A. WITTE

M. J. OUDIN

A. M. KREMER

CENTRE D'ÉTUDES DE CHIMIE MÉTALLURGIQUE DU C. N. R. S.
15, rue Georges-Urbain, F — 94 - Vitry-sur-Seine

ANALYSE SYSTÉMATIQUE DU MOLYBDÈNE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE (*)

Par

MICHEL FEDOROFF

RÉSUMÉ

Pour guider la recherche d'une méthode de purification du molybdène, nous avons mis au point une analyse systématique de ce métal par activation dans les neutrons. L'irradiation produit une radioactivité importante due à des radioisotopes du molybdène et du technétium de filiation radioactive. Des séparations chimiques fondées principalement sur l'échange d'ions en présence d'eau oxygénée permettent d'éliminer le molybdène et le tech-

nétium et d'isoler les éléments à doser. Il est possible de doser une quarantaine d'éléments avec une limite de détection inférieure à $0,1 \mu\text{g/g}$ pour un flux de neutrons de $3.10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Les résultats d'analyse ont montré que la fusion du molybdène sous ultra-vide abaisse la teneur globale des impuretés dosées à moins de $1 \mu\text{g/g}$ sauf pour le tungstène. Ce dernier élément est éliminé par une méthode d'échange d'ions.

ABSTRACT

Systematic analysis of molybdenum by neutron activation

In order to allow the research of a purification method for molybdenum, we set up a systematic analysis of this metal by neutron activation. The radioactivity after irradiation is high and is coming chiefly from radioisotopes of molybdenum and of its active daughter technetium. A high sensitivity is only achieved if these radioisotopes are eliminated and if each radioisotope used for the determination of the impurities is isolated or mixed to only one or two other radioisotopes of rather equal radioactivity and different desintegration properties. A first group of elements is separated from Mo, Tc and other elements by fixing on a cation exchange resin in a diluted acid solution containing hydrogen peroxide. Another column

filled with anion exchange resin achieves the separation of these other elements from Mo and Tc; by varying the concentration of HCl and H_2O_2 in the eluting solution the elements are divided in three groups, while Mo and Tc remain in the resin. Further separations between the elements are performed using the ion exchange, extraction and precipitation methods. The radioactivities are measured using a NaI(Tl) detector associated to a multichannel pulse height analyser or with a Geiger counter for pure β^- desintegration.

The concentration of forty elements can be determined with detection limits less than $0.1 \mu\text{g/g}$ for a neutron flux of $3.10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. The analysis results show that after melting of molybdenum under high vacuum the whole content of determined impurities is less than $1 \mu\text{g/g}$ except for W. This last element is eliminated by ion exchange.

(*) Ce texte constitue le mémoire ultime de la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques soutenue à Paris le 27 juin 1970. N° d'enregistrement C. N. R. S. : AO 4655.

INTRODUCTION

Les impuretés, même à des concentrations très faibles, de l'ordre du microgramme par gramme, ont une influence considérable sur les propriétés des métaux [1] [2]. Il est nécessaire d'avoir une connaissance aussi complète que possible de la pureté des métaux étudiés en réalisant leur analyse systématique avec une grande sensibilité. Au *Centre d'Études de Chimie Métallurgique* a été entreprise l'étude de la purification et des propriétés métallographiques du molybdène. Notre travail a porté sur le dosage des impuretés de ce métal par activation. L'irradiation dans un réacteur nucléaire permet de doser le plus grand nombre d'éléments avec le maximum de sensibilité et a déjà permis de réaliser au laboratoire l'analyse de nombreux métaux [3 à 10]. Pour l'analyse du molybdène ce mode d'irradiation a déjà été employé pour le dosage d'éléments difficiles à doser par d'autres méthodes [11] [12]. Plus récemment, une méthode permettant de doser 26 éléments en trois irradiations a été mise au point [13]. Nous nous sommes proposé l'étude d'une méthode qui permette le dosage du plus grand nombre possible d'éléments sur une seule prise d'essai après irradiation dans les neutrons thermiques. Toutefois, il n'est pas possible d'envisager le dosage de tous les éléments sur une seule prise d'essai avec ce mode d'irradiation, à cause de propriétés nucléaires

ou chimiques très particulières. C'est pourquoi nous avons par ailleurs mis au point le dosage de l'aluminium [14] [15], du palladium [16], du rhénium et du soufre [17] sur des prélèvements de molybdène irradiés séparément. Pour chacun de ces dosages nous employons un schéma de séparations chimiques dont la durée et l'efficacité tiennent compte des propriétés nucléaires des radioisotopes utilisés. Nous avons montré aussi qu'il est possible de prévoir par le calcul les conditions optimales de ces dosages et d'abaisser ainsi la limite de détection [18].

Le dosage d'un grand nombre d'éléments dans une seule prise d'essai que nous décrirons ici, demande un temps assez long. Pour la recherche des méthodes de purification, il est nécessaire d'effectuer un grand nombre d'analyses, mais il suffit souvent de déterminer la concentration d'un nombre limité d'éléments représentatifs de la pureté globale du métal. L'analyse systématique sera réservée aux métaux de départ et aux échantillons obtenus par une méthode dont l'efficacité pour l'élimination de quelques éléments a pu être prouvée. C'est pourquoi nous avons aussi mis au point un dosage rapide de cinq éléments : manganèse, cuivre, nickel, sodium et tungstène, dans une seule prise d'essai de molybdène [19].

I. RADIOISOTOPES PRODUITS PAR IRRADIATION DU MOLYBDÈNE DANS LES NEUTRONS

Pour étudier la possibilité de doser les impuretés du molybdène il est nécessaire de connaître la radioactivité produite à partir de ce métal et les interférences qui peuvent en résulter.

La réaction de capture d'un neutron est la réaction

la plus probable dans un réacteur nucléaire dont le flux de neutrons contient une forte proportion de neutrons thermiques. Le tableau I donne les radioisotopes produits par cette réaction à partir du molybdène.

TABLEAU I

Caractéristiques nucléaires des isotopes naturels du molybdène et des isotopes produits par la réaction (n, γ) (d'après Lederer, Hollander et Perlman [20]).

Isotopes naturels	Proportion isotopique (p. 100)	Section efficace de capture (barn)	Radioisotopes produits par réaction (n, γ) Période et mode de désintégration
^{92}Mo	15,86	$0,006 \pm 0,3$	$^{93m}_{42}\text{Mo} \xrightarrow[6,9 \text{ h}]{\gamma} ^{93}\text{Mo} \xrightarrow[\text{capture K}]{> 100 \text{ a}} ^{95m}_{41}\text{Nb} \xrightarrow[> 4 \text{ a}]{\gamma} ^{93}\text{Nb (stable)}$
^{94}Mo	9,12	—	$^{95}_{42}\text{Mo (stable)}$
^{95}Mo	15,70	14	$^{96}_{42}\text{Mo (stable)}$
^{96}Mo	16,50	1	$^{97}_{42}\text{Mo (stable)}$
^{97}Mo	9,45	2	$^{98}_{42}\text{Mo (stable)}$
^{98}Mo	23,75	0,51	$^{99}\text{Mo} \xrightarrow[66 \text{ h}]{\gamma, \beta^-} ^{99m}_{43}\text{Tc} \xrightarrow[6 \text{ h}]{\gamma} ^{99}_{43}\text{Tc} \xrightarrow[2,1 \cdot 10^5 \text{ a}]{\gamma, \beta^-} ^{99}_{44}\text{Ru (stable)}$
^{100}Mo	9,62	0,2	$^{101}_{42}\text{Mo} \xrightarrow[14,6 \text{ mn}]{\gamma, \beta^-} ^{101}_{43}\text{Tc} \xrightarrow[14,0 \text{ mn}]{\gamma, \beta^-} ^{101}_{44}\text{Ru (stable)}$

Les radioisotopes de molybdène sont au nombre de trois. Deux d'entre eux se désintègrent en donnant du technétium radioactif. La radioactivité du troisième, ^{99}Mo , est négligeable devant la radioactivité des autres radioisotopes produits. Les tableaux II et III donnent les radioactivités des isotopes ^{99}Mo et ^{101}Mo et de leurs descendants $^{99\text{m}}\text{Tc}$ et ^{101}Tc après l'irradiation de 1 g de molybdène dans un flux de neutrons thermiques égal à $10^{13}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ pour des durées d'irradiation différentes.

TABLEAU II

Radioactivité de ^{99}Mo et de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ après irradiation de 1 g de molybdène dans un flux de neutrons thermiques de $10^{13}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Temps d'irradiation	Radioactivité de ^{99}Mo (mCi)	Radioactivité de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (mCi)	Radioactivité totale (mCi)
20 minutes	0,710	0,013	0,723
24 heures	45,3	30,7	76,0
48 heures	80,7	68,3	149
7 jours	170	166	336

TABLEAU III

Radioactivité de ^{101}Mo et de ^{101}Tc après irradiation de 1 g de molybdène dans un flux de neutrons thermiques de $10^{13}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Temps d'irradiation	Radioactivité de ^{101}Mo (mCi)	Radioactivité de ^{101}Tc (mCi)	Radioactivité totale (mCi)
0,5 minute	0,765	0,0094	0,775
1 minute	1,51	0,037	1,55
2 minutes	2,96	0,14	3,10
5 minutes	6,98	0,82	7,71
20 minutes	20,0	8,26	28,3
24 heures	32,6	32,6	65,3
48 heures	32,6	32,6	65,3

Pour une analyse systématique dans laquelle nous ne dosons les éléments que par des radioisotopes de période supérieure à 2 heures, ^{101}Mo et ^{101}Tc sont peu gênants à cause de leurs courtes périodes. Par contre, la radioactivité de ^{99}Mo et de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ sera considérable, car pour avoir une sensibilité suffisante il faut prévoir l'irradiation de 1 g de métal pendant une semaine dans le flux maximal de neutrons. Il n'est possible d'envisager une analyse sans dissolution de l'échantillon et sans séparations chimiques qu'en utilisant des radioisotopes de longue période après environ un mois de décroissance. Le nombre d'éléments dosables par cette méthode sera faible et les résultats ne seront pas très sûrs car il ne sera pas possible de contrôler la décroissance de la radioactivité des isotopes utilisés.

Une analyse plus complète doit comporter la dissolution de l'échantillon après irradiation et la séparation du molybdène et du technétium avec un coefficient de décontamination très élevé. En raison de la forte valeur de la radioactivité cette séparation doit pouvoir être effectuée derrière un écran protecteur. Après l'élimination de la majeure partie de la radioactivité provenant du molybdène, il sera possible d'effectuer des séparations chimiques entre les éléments à doser sans prendre de précautions particulières de protection contre les rayonnements. L'intensité de la radioactivité peut varier d'un facteur important entre chaque radioisotope utilisé pour doser les différents éléments. Aussi est-il nécessaire d'isoler chacun d'entre eux ou tout au moins de les séparer en groupes comportant un nombre réduit de radioisotopes possédant des caractéristiques nucléaires qui permettent de les distinguer.

1.2. Possibilités d'interférence

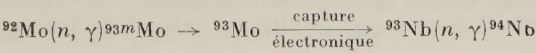
1.2.1. Réaction (n, p). — Sept radioisotopes de niobium peuvent se former à partir du molybdène par la réaction nucléaire (n, p). La réaction $^{94}\text{Mo}(n, p)^{94}\text{Nb}$ peut gêner le dosage du niobium par la réaction $^{93}\text{Nb}(n, \gamma)^{94}\text{Nb}$. Cette dernière réaction est la seule produite par les neutrons thermiques sur le niobium. A cause de ce risque d'interférence et des caractéristiques nucléaires de ^{94}Nb (courte période de décroissance et faible énergie du rayonnement γ), nous n'avons pas cherché à doser le niobium par irradiation dans les neutrons.

Après une irradiation de plusieurs jours dans le réacteur EL 3 nous observons la présence de ^{92}Nb ($T = 10,2\text{ j}$) et de ^{96}Nb ($T = 35\text{ j}$). Les séparations chimiques employées au cours de l'analyse sont prévues pour séparer le niobium radioactif.

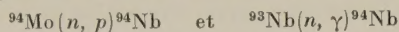
1.2.2. Réaction (n, α). — Les réactions $^{98}\text{Mo}(n, \alpha)^{95}\text{Zr}$ et $^{100}\text{Mo}(n, \alpha)^{97}\text{Zr}$ peuvent gêner le dosage du zirconium. En effet, cet élément est dosé par les réactions $^{94}\text{Zr}(n, \gamma)^{95}\text{Zr}$ ou $^{96}\text{Zr}(n, \gamma)^{97}\text{Zr}$. Nous discuterons de cette interférence dans le paragraphe consacré au dosage du zirconium, élément que nous ne dosons pas au cours de l'analyse systématique.

1.2.3. Réactions du second ordre. — Nous appelons réaction du second ordre une réaction nucléaire sur un isotope déjà produit par une réaction nucléaire. Le nombre de radioisotopes produits par une réaction du second ordre est en général faible. Cependant pour des réactions ayant une grande section efficace et pour des flux d'irradiation élevés, il est possible d'observer la production de radioisotopes par une réaction du second ordre. Si le radioisotope produit est le même que celui utilisé pour le dosage d'un élément, il se crée une interférence.

A partir du molybdène les réactions (n, γ) β^- (n, γ) conduisent à des isotopes stables du ruthénium et n'apportent pas d'interférence décelable. Par contre, les réactions :



peuvent produire le même radioisotope que les réactions :



et peuvent contribuer à rendre difficile le dosage du niobium par irradiation dans les neutrons thermiques.

Les réactions $(n, \gamma)(n, \gamma)$ sur le molybdène ne conduisent à aucune interférence.

2. AUTOABSORPTION DES NEUTRONS

Par suite de la capture des neutrons par les noyaux de molybdène de l'échantillon, le flux de neutrons thermiques sera atténué à l'intérieur de l'échantillon. M. Cuyppers [5] a montré par le calcul et par l'expérience que ce phénomène ne gênait pas les dosages dans

le cuivre. Le phénomène est encore moins marqué dans le molybdène, dont la section efficace de capture est plus faible. Dans ce métal une épaisseur de 1 mm donne une atténuation de flux de 1,7 p. 100.

3. PRINCIPE DES SÉPARATIONS CHIMIQUES

En analyse par activation, plusieurs méthodes de séparations chimiques sont couramment utilisées : la précipitation, l'extraction dans un solvant organique, l'électrolyse et l'échange d'ions. A cause de la forte radioactivité des deux éléments principaux à séparer — le molybdène et le technétium — nous n'avons pas envisagé l'utilisation des méthodes de précipitation ou d'extraction. Ces deux types de séparation ne sont pas réalisables de façon simple derrière un écran protecteur.

Les séparations électrochimiques ne sont pas très favorables dans le cas du molybdène. Certains auteurs ont déposé du molybdène par électrolyse d'une solution aqueuse ayant une forte concentration en sels divers ou d'une solution organique [21] [22] [23]. Nous avons effectivement pu obtenir un dépôt métallique mais

avec un rendement trop faible pour pouvoir éliminer la majeure partie d'un élément radioactif. De plus, si nous cherchons à déposer en présence de molybdène des éléments moins électropositifs que lui, des quantités pondérables de molybdène se déposent avec ces éléments.

Nous avons pensé que, dans ces conditions, les séparations par échange d'ions étaient les plus favorables, car elles sont facilement réalisables derrière un écran protecteur. Aussi séparons-nous le molybdène et le technétium par cette méthode. Lorsque ces deux éléments sont éliminés, il est possible de séparer ensuite les impuretés à doser entre elles, soit par extraction dans un solvant organique, soit par précipitation, soit par échange d'ions.

4. DESCRIPTION DE L'ANALYSE SYSTÉMATIQUE

La figure 1 donne le schéma des séparations chimiques utilisées au cours de l'analyse.

4.1. Irradiation

Un échantillon de molybdène de masse inférieure ou égale à 1 g est irradié pendant 7 jours dans un réacteur nucléaire. Le flux d'irradiation doit être choisi en fonction de la sensibilité de détection désirée et de l'équipement du laboratoire en matériel de manipulation des fortes radioactivités. Avec un flux de neutrons inférieur ou égal à $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et un échantillon d'environ 600 mg, il est possible d'effectuer les séparations chimiques du molybdène et du technétium manuellement derrière une épaisseur de plomb de 5 cm. Pour des flux plus élevés les séparations doivent être effectuées à l'aide de télémanipulateurs, derrière un blindage plus important.

Dans le tube d'irradiation contenant l'échantillon, sont aussi placés les étalons des éléments à doser. En général, l'étalon est préparé en déposant 10 ou 20 μl d'une solution de concentration connue de l'élément à doser sur un petit morceau de papier-filtre très pur. Après séchage le papier-filtre est entouré de deux autres

morceaux de papier-filtre et d'une feuille d'aluminium. Tous les papiers utilisés contiennent du sodium. Pour doser cet élément nous irradions une masse connue de NaCl servant d'étalon. Pour doser le potassium, qui peut être masqué par le sodium du papier nous irradions une quantité connue de K_2SO_4 .

Certains éléments donnent des radioisotopes dont le rayonnement γ est émis avec un faible rendement ou qui n'émettent qu'un rayonnement β^- pur. Pour permettre la précipitation d'un composé de ces éléments nous n'utilisons pas d'étalons déposés sur papier-filtre. Ainsi les étalons nickel et calcium sont respectivement constitués par une quantité connue de nickel et de CaCO_3 .

4.2. Décapage

Pour éliminer les impuretés introduites à la surface de l'échantillon au cours de sa préparation nous effectuons un décapage chimique après l'irradiation. Le décapage est effectué dans le mélange suivant :

H_2SO_4	concentré	10 cm^3
Eau		10 cm^3
HNO_3	concentré	1 cm^3

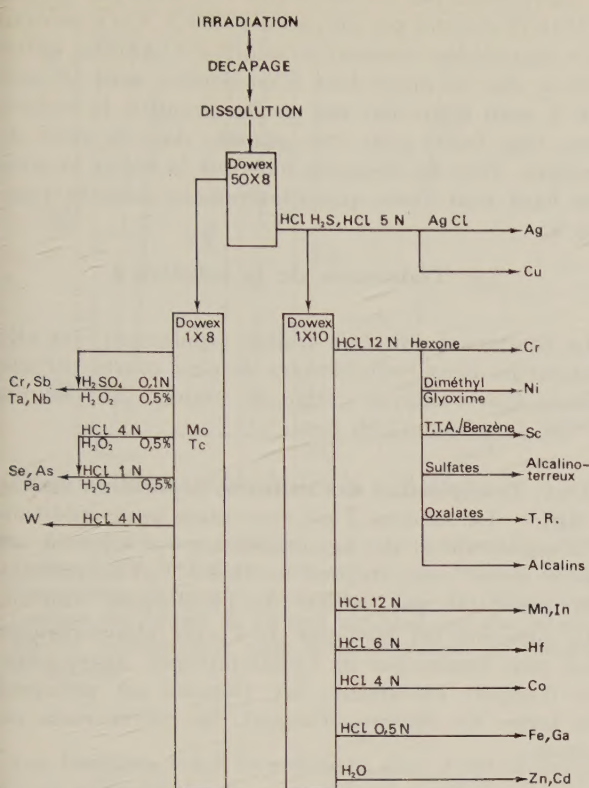


FIG. 1. — Schéma des séparations chimiques employées au cours de l'analyse systématique du molybdène.

A température ambiante la vitesse de décapage est de l'ordre de un micron par minute mais elle dépend beaucoup de la pureté et de la texture du molybdène. Pour augmenter la vitesse d'attaque, il faut augmenter la concentration d'acide nitrique dans le mélange.

4.3. Dissolution du molybdène et séparation sur résine cationique

Le molybdène à son degré d'oxydation VI donne des anions en milieu basique et en milieu acide complexant. Dans ces milieux le coefficient de partage du molybdène sur une résine cationique est très faible [24] [25] [26] [27] [28]. Il est ainsi possible de fixer sur une telle résine les éléments formant des cations, alors que le molybdène reste en solution. Le milieu doit être choisi de telle sorte que les complexes anioniques du molybdène soient les plus stables possibles, et que le complexant utilisé n'apporte pas une concentration trop élevée en ions H⁺ ou en autres cations. Ceux-ci auraient tendance à déplacer les impuretés que nous voulons fixer sur la résine. Nous avons choisi l'eau oxygénée comme agent complexant, car elle permet de complexer le molybdène sans introduire aucun cation. Les seuls cations présents en solution sont ceux provenant des impuretés et des réactifs qui ont servi à dissoudre le molybdène.

4.3.1. Dissolution du molybdène. — Le molybdène peut être dissous dans de nombreux milieux :

milieux alcalins, eau régale, mélanges d'acides nitrique et fluorhydrique, d'acides sulfurique et nitrique. L'eau oxygénée seule permet aussi de dissoudre le molybdène mais avec une vitesse d'attaque très faible. Nous avons voulu utiliser un milieu qui introduit une quantité minimale de cations et qui assure une dissolution rapide du métal. Nous avons choisi le mélange sulfurique-nitrique.

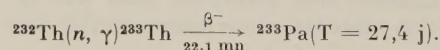
— Le molybdène est dissous dans un mélange formé par 0,8 cm³ d'acide sulfurique concentré et 6 cm³ d'acide nitrique concentré. La dissolution se fait à chaud mais sans porter le mélange à l'ébullition. L'opération dure environ 15 minutes pour 800 mg de molybdène.

— Après dissolution, on ajoute 20 cm³ d'eau et 5 cm³ d'eau oxygénée à 30 p. 100. La solution est portée à ébullition pendant quelques minutes. Sans cette dernière opération la formation de complexes entre le molybdène et l'eau oxygénée n'est pas quantitative.

— La solution est refroidie et diluée à 100 cm³ après addition de 1 cm³ d'eau oxygénée à 30 p. 100.

4.3.2. Séparation sur résine cationique. — La solution précédente est introduite sur de la résine Dowex 50×8 forme H⁺ de granulométrie comprise entre 56 et 125 μm obtenue par tamisage en milieu aqueux. Cette résine est contenue dans une colonne de 16 mm de diamètre, de 4 cm de hauteur. La solution la traverse à un débit de 10 cm³ par minute. La résine est ensuite lavée par 30 cm³ d'une solution HNO₃ 0,05 N, H₂SO₄ 0,05 N, qui est rajoutée à la solution précédente. L'ensemble de ces deux solutions, contenant le molybdène forme la solution 1. La résine est ensuite lavée par 200 cm³ d'une solution HNO₃ 0,05 N, H₂O₂ 0,5 p. 100.

A l'aide de traceurs radioactifs nous avons étudié le comportement des éléments à doser au cours de cette séparation. Les éléments suivants sont fixés quantitativement sur la résine : Cs, alcalino-terreux, Se, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, terres rares, Hf. Les éléments suivants accompagnent le molybdène dans la solution 1 : W, Ta, Nb, Se, Te, As, Sb, Pa. Le protoactinium sert à doser le thorium par la réaction :



Certains éléments se partagent entre la résine et la solution 1. C'est le cas du sodium et du potassium dont les affinités pour la résine cationique sont faibles. De même le chrome se partage entre les deux fractions soit parce qu'il existe sous deux formes ioniques, soit à cause de la cinétique d'échange [29].

La figure 2 représente l'appareillage qui permet de dissoudre le molybdène et de le séparer derrière un écran protecteur à l'aide de télémanipulateurs. La dissolution est effectuée dans le ballon A. Les absorbeurs E remplis de soude sont destinés à recueillir le technétium qui aurait distillé. Les oxydes de technétium sont volatils, mais nous n'en observons que des traces dans le premier absorbeur. Après dissolution la solution est transférée dans le ballon B ; elle traverse la colonne de résine lorsqu'une pression est établie. La solution contenant le molybdène est ensuite versée sur la colonne F que nous décrirons plus loin.

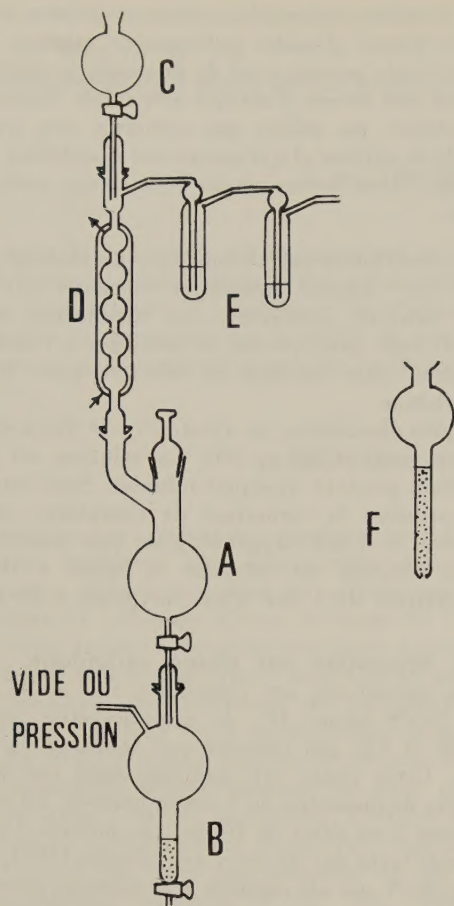


FIG. 2. — Schéma de l'appareillage utilisé pour la dissolution et la séparation du molybdène de ses impuretés.

- A. Ballon de dissolution.
- B. Colonne de résine Dowex 50X8.
- C. Introduction des réactifs.
- D. Réfrigérant.
- E. Absorbeurs à NaOH pour fixer le technétium.
- F. Colonne de résine Dowex 1X8.

4.3.3. Élué des éléments fixés sur la résine.

— L'élué des éléments peut se faire par déplacement des cations fixés sur la résine par un cation en forte concentration en solution. Ainsi, les cations H^+ d'un acide ont tendance à déplacer les cations fixés d'autant mieux que l'acide est plus concentré. A l'effet précédent s'ajoute la formation de complexes anioniques, lorsqu'un acide complexant comme l'acide chlorhydrique est employé. Il faut cependant tenir compte du fait que pour certains éléments tels que le fer, le gallium et le scandium, le coefficient de partage diminue quand la concentration de la solution en HCl augmente, mais après avoir atteint un minimum, il se met à croître pour les fortes concentrations en acide [30]. Nous avons ainsi constaté que le fer s'élué incomplètement en milieu HCl 8 N ; il s'élué bien en milieu HCl 4 N, mais cette dernière concentration est insuffisante pour élué rapidement d'autres ions. Pour élué tous les éléments fixés nous avons utilisé des solutions de concentration croissante en HCl.

La résine cationique est traitée, à un débit de

10 cm^3 /minute par 50 cm^3 d'HCl 4 N, puis par 50 cm^3 d'HCl 6 N et enfin par 50 cm^3 d'HCl 8 N. Ces trois solutions rassemblées forment la solution 2. Aucune radioactivité due au molybdène n'est décelée dans la solution 2, mais il subsiste une petite quantité de technétium, trop faible pour être gênante dans la suite de l'analyse. Tous les éléments fixés sur la résine et cités plus haut sont élués quantitativement dans la solution 2.

4.4. Traitement de la solution 2

La solution 2 doit être traitée rapidement, car elle contient les deux radioisotopes de plus courte période utilisés dans l'analyse : ^{56}Mn de période 2,57 heures et ^{65}Ni de période 2,56 heures.

4.4.1. Précipitation des sulfures. Séparation de Cu et Ag. — La solution 2 est concentrée après addition de 2 mg de Cu et de As entraîneurs. La solution est ajustée à une concentration de HCl 5 N et les sulfures sont précipités par action de l'hydrogène sulfuré.

Le précipité est lavé par de l'acide chlorhydrique dilué, puis dissous par de l'acide nitrique. Après addition d'argent entraîneur, cet élément est précipité sous forme de chlorure d'argent. Le cuivre reste en solution.

4.4.2. Séparation sur résine Dowex 1X10 — L'utilisation de la résine Dowex 1X10 en milieu HCl a déjà été étudiée pour séparer Ni, Mn, Co, Fe, Zn [31] [9]. Nous avons étudié la possibilité de séparer un plus grand nombre d'éléments, en mesurant les volumes d'élué sur une colonne de résine Dowex 1X10. Un taux de pontage égal à 10 est nécessaire pour séparer le nickel et le manganèse. De plus, l'emploi de résine triée par tamisage en milieu aqueux de granulométrie comprise entre 56 et 125 μm permet d'élué les éléments dans un volume plus petit. Nous employons une colonne de 6 mm de diamètre et de 20 cm de hauteur. La figure 3 donne les courbes d'élué de quelques éléments : les courbes représentent la proportion élué de l'élément en fonction du volume de solution recueilli.

Le filtrat résultant de la précipitation des sulfures est concentré à 1 cm^3 en milieu HCl après avoir ajouté comme entraîneur 2 mg de Ni et 0,1 mg de Mn, Co, Fe, Zn. On ajoute ensuite 5 cm^3 d'HCl 12 N et on introduit la solution sur la colonne de résine à un débit de 0,5 cm^3 /minute.

— a) Le nickel ne se fixe pas sur la résine. Son élué est achevée par 10 cm^3 d'HCl 12 N introduits à un débit de 0,5 cm^3 /minute. Les alcalins, les alcalino-terreux, les terres rares, le scandium et le chrome accompagnent le nickel. La solution contenant ces éléments est la solution 3.

— b) Le débit est ensuite porté à 1,5 cm^3 /minute. Le manganèse et l'indium sont élués par 50 cm^3 d'HCl 12 N.

— c) Le hafnium est élué par 15 cm^3 d'HCl 6 N.

— d) Le cobalt est élué par 25 cm^3 d'HCl 4 N.

— e) Le fer et le gallium sont élués par 40 cm^3 d'HCl 0,5 N.

— f) Le zinc et le cadmium sont élués par 80 cm^3 d'eau.

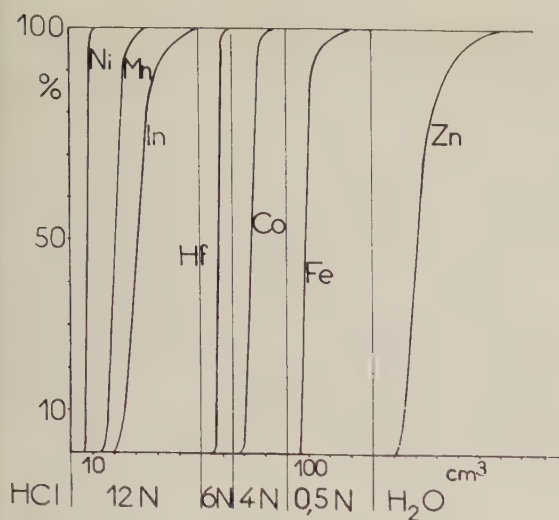


FIG. 3. — Courbes d'élution sur une colonne de résine Dowex 1X10 56-125 μm , diamètre 6 mm, hauteur 20 cm. Ces courbes donnent le pourcentage élué des éléments en fonction du volume de l'éluant constitué par une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration est indiquée en abscisse.

Les fractions b à f ne subissent plus d'autres purifications radiochimiques, mais il faut poursuivre le traitement de la solution 3.

4.4.3. Traitement de la solution 3. — La mesure de la radioactivité du nickel est effectuée en détectant le rayonnement β^- de ^{65}Ni . Aussi est-il nécessaire d'isoler cet élément avec une grande pureté radiochimique. Nous avons utilisé la précipitation par la diméthylglyoxime pour réaliser cette séparation [32]. La précipitation du nickel étant effectuée en milieu basique, il faut d'abord séparer le chrome qui se fixerait sur le précipité du nickel sous forme d'hydroxyde.

— a) *Extraction du chrome.* — Nous avons utilisé l'extraction du chrome dans la méthylisobutylcétone après oxydation à la valence VI par l'acide chlorique [33]. La solution 3, après addition de 2 mg de chrome entraîneur est évaporée plusieurs fois à 1 cm^3 après addition d'acide nitrique. Cette opération est destinée à éliminer l'acide chlorhydrique. Nous ajoutons ensuite 15 cm^3 d'acide chlorique. La solution est portée à l'ébullition et concentrée à 1 cm^3 environ. Après refroidissement nous ajoutons 20 cm^3 d'HCl 1 N et la solution est agitée pendant quelques minutes avec 20 cm^3 de méthylisobutylcétone. Le chrome est extrait dans la phase organique. Le rendement d'une seule extraction est supérieur à 95 p. 100, mais il est souvent nécessaire de refaire un cycle d'oxydation et d'extraction pour éliminer les dernières traces de radioactivité du chrome qui pourrait masquer la radioactivité β du nickel.

Pour réextraire le chrome de la phase organique, nous agitions celle-ci avec un même volume d'eau contenant du chlorhydrate d'hydrazine. Celui-ci réduit le chrome qui repasse dans la phase aqueuse.

— b) *Précipitation du nickel.* — La solution aqueuse après extraction du chrome est reprise par de l'acide chlorhydrique et évaporée à 2 cm^3 environ. La solution est diluée à 50 cm^3 , portée à l'ébullition. Nous ajoutons alors 10 cm^3 d'une solution de diméthylglyoxime à 1 p. 100 dans l'éthanol et de l'ammoniaque concentrée jusqu'à précipitation. Après un repos de 15 minutes le précipité est filtré et lavé à l'eau chaude. Après séchage à l'étuve, le précipité peut être introduit dans un compteur Geiger.

— c) *Extraction du scandium.* — Le filtrat provenant de la précipitation du nickel est évaporé à quelques cm^3 après addition d'acide nitrique concentré pour détruire l'excès de diméthylglyoxime. La solution est diluée à 30 cm^3 et le pH est ajusté à 1,5. Le scandium est alors extrait dans une solution de 4,4,4 trifluoro 1-2 thiényl 1-3 butanedione (T. T. A.) 0,5 M dans le benzène [9].

— d) *Précipitation des alcalino-terreux.* — La solution aqueuse après l'extraction précédente est acidifiée par de l'acide nitrique et évaporée à quelques cm^3 après addition de Ca entraîneur. Nous ajoutons alors 50 cm^3 d'éthanol à 80 p. 100. L'addition de 1 cm^3 d'acide sulfurique concentré permet de précipiter les alcalino-terreux sous forme de sulfates.

La radioactivité de cette fraction est en général très faible et nous ne séparons pas les alcalino-terreux entre eux. Cependant, cette séparation est possible sur une colonne de résine Dowex 50X8 [7].

— e) *Précipitation des terres rares.* — Le filtrat précédent est amené à quelques cm^3 par ébullition après addition de 5 mg de lanthane entraîneur. La solution est diluée à 30 cm^3 et neutralisée vers pH 1. La solution est portée à ébullition et on ajoute 20 cm^3 d'acide oxalique saturé. Le précipité contenant les terres rares est filtré et lavé par une solution d'acide oxalique à 2 p. 100 dans HCl 0,1 N.

— f) *Alcalins.* — Les alcalins sont contenus dans le filtrat provenant de la précipitation des terres rares. Cette fraction doit être ajoutée à celle provenant de la solution 1.

4.5. Traitement de la solution 1

4.5.1. Principe des séparations chimiques. — La solution 1 contient le molybdène et le technétium qu'il faut séparer des éléments entraînés avec eux au cours de l'échange d'ions sur la première colonne de résine. Pour effectuer cette séparation nous avons encore choisi un échange d'ions sur résine. Le molybdène formant des complexes anioniques très stables avec l'eau oxygénée nous avons pensé qu'il était possible de le fixer sur une résine anionique, tout en éluant les éléments à doser.

4.5.1.1. Coefficients de partage du molybdène sur résine Dowex 1X8. — Le comportement du molybdène sur une résine échangeuse d'ions du type Dowex 1X8 a déjà été étudié [34]. La courbe en traits interrompus de la figure 4 donne la variation du coefficient limite de partage du molybdène à la valence VI en fonction de la concentration en HCl de la solution. Ce coefficient

est exprimé par le rapport à l'équilibre de la concentration du molybdène par gramme de résine sèche sur la concentration par cm^3 de solution. Le coefficient de partage limite est la valeur vers laquelle tend le coefficient de partage quand la concentration de l'élément étudié tend vers zéro. Dans la pratique il est mesuré pour des concentrations de l'ordre de 10^{-3} molécule-gramme par litre. La courbe montre que le molybdène est fortement fixé en milieu HCl concentré mais peut être élué en milieu dilué.

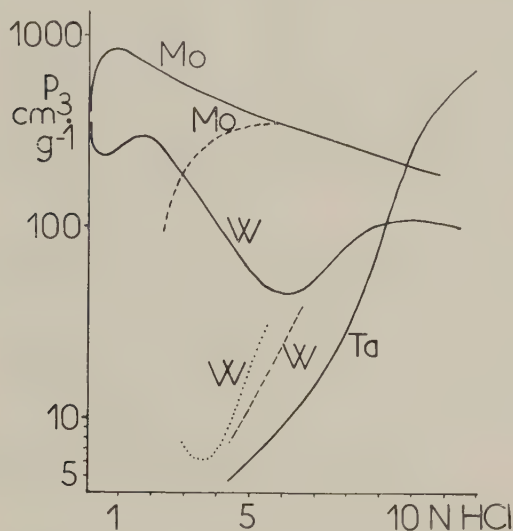


FIG. 4. — Variation du coefficient de partage p de Mo, W, Ta sur une résine Dowex 1X8 en fonction de la concentration en HCl. Courbes continues : avec H_2O_2 0,5 p. 100. Courbes interrompues : sans H_2O_2 . Courbe pointillée : W introduit sur une colonne de résine en présence de H_2O_2 puis élué sans H_2O_2 .

Nous avons complété ces résultats en cherchant l'influence de l'eau oxygénée sur le comportement du molybdène. Nous avons mesuré la variation du coefficient de partage du molybdène en fonction de la concentration en HCl d'une solution contenant 0,5 p. 100 d'eau oxygénée. Ces coefficients ont été obtenus en agitant pendant 24 heures une masse connue de résine dans un volume constant et connu de solution. Chaque solution est ajustée aux concentrations voulues en HCl et H_2O_2 et contient du molybdène (environ 0,1 mg) marqué par ^{99}Mo . Après agitation la solution est séparée de la résine par filtration et la radioactivité d'une partie aliquote de la solution est déterminée. Nous mesurons aussi la radioactivité d'une même partie aliquote de plusieurs solutions dans lesquelles nous n'avons pas introduit de résine et qui servent d'étalon. Le coefficient de partage est donné par la formule :

$$p = \frac{V(A_0 - A)}{Am}$$

où V est le volume de solution, A_0 la radioactivité de la solution étalon, A la radioactivité de la solution après agitation et m la masse de la résine après séchage à 100°C .

Les résultats des mesures sont reportés sur la courbe en trait continu de la figure 4. En présence d'eau oxy-

génée le molybdène est fixé sur la résine quelle que soit la concentration en HCl et nous pouvons choisir la concentration la plus favorable pour éluer les autres éléments.

4.5.1.2. Coefficient de partage de Tc sur résine Dowex 1X8. — Pour la mesure des coefficients de partage du molybdène nous avons utilisé comme traceur le radioisotope ^{99}Mo qui donne ^{99m}Tc par filiation. Après la filtration de la résine, la radioactivité en ^{99m}Tc de la solution croît en fonction du temps, quelle que soit la concentration en HCl. La solution est donc plus appauvrie en technétium qu'en molybdène ce qui montre que le technétium a un coefficient de partage plus élevé que le molybdène.

4.5.1.3. Coefficient de partage du tungstène sur Dowex 1X8. — Par la même méthode que pour le molybdène nous avons déterminé la variation du coefficient de partage du tungstène à la valence VI en fonction de la concentration en HCl. La courbe en traits interrompus de la figure 4 montre que le tungstène peut être facilement élué en milieu HCl ne contenant pas d'eau oxygénée. Par contre, la courbe continue montre que comme le molybdène et le technétium, le tungstène peut être fixé sur la résine pour toute concentration en HCl et en présence d'eau oxygénée.

Lorsque le tungstène a été introduit sur une colonne de résine dans une solution contenant de l'eau oxygénée, son élution ultérieure par une solution chlorhydrique ne contenant pas d'eau oxygénée ne s'effectue plus dans les conditions correspondant à la courbe en traits interrompus de la figure 4. Le coefficient de partage est plus élevé par suite de la formation de complexes peroxygénés. Pour étudier la façon d'éluer le tungstène dans ces conditions, nous avons introduit du tungstène sur une colonne de résine Dowex 1X8 forme Cl^- en milieu HNO_3 0,05 N — H_2O_2 0,5 p. 100. Nous avons ensuite cherché à éluer le tungstène par une solution de HCl de concentration donnée. La mesure du volume d'élution permet de calculer un coefficient de partage apparent donné par la formule :

$$p = \frac{V - v_i}{m_0}$$

où v_i est le volume interstitiel de la colonne, V le volume correspondant au maximum de la courbe d'élution et m_0 la masse de résine contenue dans la colonne [35]. La variation de ce coefficient en fonction de la concentration en HCl de la solution d'élution est reportée sur la courbe pointillée de la figure 4. Cette courbe montre que la concentration la plus favorable pour l'élution du tungstène est HCl 4 N.

4.5.1.4. Coefficient de partage du tantale sur Dowex 1X8. — Nous avons déterminé la variation du coefficient de partage du tantale en fonction de la concentration en HCl, en présence d'eau oxygénée. Le tantale est fixé lorsque la concentration en HCl est élevée et peut être élué d'autant plus facilement que la concentration est moins élevée. Il faut noter que le tantale s'adsorbe en partie sur les récipients et sur la résine, si la solution ne contient pas d'eau oxygénée.

4.5.1.5. *Élution des autres éléments.* — Les études précédentes nous ont montré dans quelles conditions Mo, Te, W étaient fixés sur la résine et dans quel milieu le tungstène pouvait être séparé. Pour étudier la possibilité d'éluer les autres éléments, nous avons essayé, systématiquement différents milieux. Ces études nous ont permis de séparer ces éléments en deux groupes. Il faut noter que la formation de complexes entre le molybdène et l'arsenic a permis de séparer ce dernier élément de l'antimoine qui ne donne pas de complexes avec le molybdène. L'arsenic, habituellement peu fixé sur une résine Dowex 1X8 en milieu HCl, l'est fortement en présence de molybdène. La figure 5 donne les courbes d'élution de l'arsenic en présence de molybdène pour quelques concentrations en HCl et avec 0,5 p. 100 d'eau oxygénée. En milieu HCl 4 N — H₂O₂ 0,5 p. 100, l'arsenic est facilement élué.

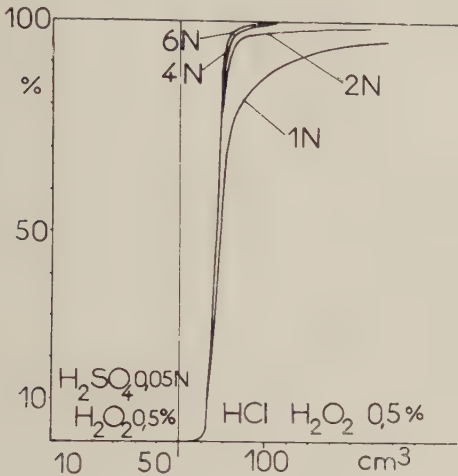


FIG. 5. — Courbes d'élution de l'arsenic sur une colonne de résine Dowex 1X8, 56-125 μ m, diamètre 8 mm, hauteur 15 cm pour diverses concentrations en HCl et en présence de molybdène et d'eau oxygénée.

4.5.2. *Description des séparations.* — a) *Première fraction (solution 4).* — La solution 1 est introduite sur une colonne de résine Dowex 1X8, forme Cl⁻, 56-125 μ m, de 16 mm de diamètre et de 20 cm de hauteur à un débit de 1 cm³/minute. Les éléments suivants : Ta, Nb, Sb, Cr, Na et K ne sont pas fixés sur la résine. Leur élution est complétée par 60 cm³ de H₂SO₄ 0,05 N — H₂O₂ 0,5 p. 100. Les courbes d'élution de Ta et de Sb sont portées sur la figure 6.

— b) *Deuxième fraction (solution 5).* — La résine est ensuite traitée par une solution HCl 4 N — H₂O₂ 0,5 p. 100. As, Se, Te sont élués par 100 cm³ de cette solution alors que le protoactinium n'est élué qu'en partie car son coefficient de partage est assez important en milieu HCl 4 N. L'élution de cet élément est complétée par 60 cm³ d'une solution HCl 1 N — H₂O₂ 0,5 p. 100 (fig. 6). L'ensemble des deux solutions forment la deuxième fraction ou solution 5.

— c) *Élution du tungstène.* — Le tungstène est élué ensuite par 600 cm³ d'une solution HCl 4 N à un débit de 2 cm³/minute. Pour les teneurs actuellement mesurées, le tungstène est radiochimiquement pur.

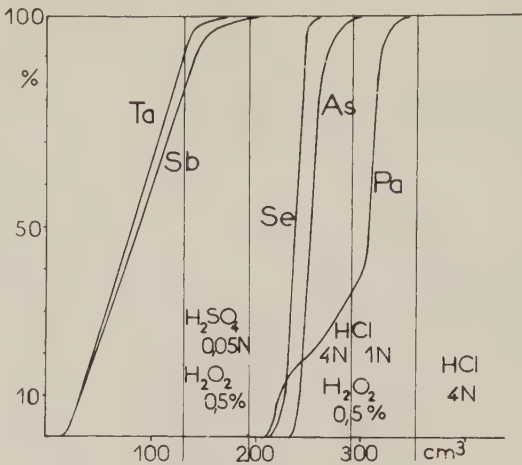


FIG. 6. — Courbes d'élution de Ta, Sb, Se, As, Pa sur une colonne de résine Dowex 1X8, 56-125 μ m, diamètre 16 mm, hauteur 20 cm, en présence de molybdène.

4.6. **Traitement de la solution 4**

4.6.1. *Extraction de l'antimoine.* — L'acide nitrique de la solution 4 est chassé à l'ébullition par un excès d'acide chlorhydrique et la solution est ajustée à une concentration de HCl 6 N. L'antimoine est extrait par la méthylisobutylcétone [36].

4.6.2. *Extraction du chrome.* — Le chrome est extrait par la méthode que nous avons déjà décrite et cette fraction est ajoutée à celle déjà extraite.

4.6.3. *Extraction du niobium et du tantale.* — La solution aqueuse est ajustée aux concentrations H₂SO₄ 3 M, HF 10 M. Le niobium et le tantale sont extraits par la méthylisobutylcétone [37]. Si la radioactivité du tantale est très faible devant celle du niobium ce dernier élément peut être extrait en milieu HCl 3 M, HF 0,4 M par la diisopropylcétone [38].

4.6.4. *Alcalins.* — La solution aqueuse après extraction du niobium et du tantale est ajoutée à la fraction contenant les éléments alcalins provenant de la solution 2.

4.7. **Traitement de la solution 5**

4.7.1. *Précipitation des sulfures.* — Après addition de cuivre et d'arsenic entraîneurs, As, Se et Te sont précipités par action de l'hydrogène sulfuré en milieu HCl 5 N.

4.7.2. *Extraction du protoactinium.* — La solution précédente après filtration des sulfures est ajustée à une concentration égale à 4 N en acide nitrique. Le protoactinium est extrait par le 4, 4, 4 trifluoro 1-2 thiényl 1-3 butanedione (T. T. A.) 0,5 M dans le xylène [9].

4.8. **Mesure des radioactivités**

La plupart des radioisotopes utilisés (tableau IV) se désintègrent en émettant un rayonnement γ avec

un bon rendement et une énergie supérieure à 100 keV. Dans ce cas il est possible de mesurer la radioactivité avec un bon rendement de détection, l'isotope étant en solution. Nous avons utilisé comme détecteur un cristal NaI(Tl) de dimensions 4" × 4" muni d'un puits cylindrique qui assure un bon rendement de mesure de la radioactivité en milieu liquide. La solution, dont le volume est réduit à 10 cm³ environ, est contenue dans un tube en verre ou en matière plastique qui est placé dans le puits du cristal. Les impulsions lumineuses produites dans le cristal sont détectées par une phot cathode reliée à un photomultiplicateur. Les impulsions sont analysées par un sélecteur d'amplitude d'impulsions à 400 canaux. La radioactivité est mesurée dans un ou plusieurs pics photoélectriques du radioisotope recherché. Nous en suivons la décroissance, si la période du radioisotope ne dépasse pas plusieurs jours.

Nous avons aussi utilisé un cristal NaI(Tl) cylindrique de dimensions 4" × 3" à fenêtre circulaire. Si la radioactivité à mesurer est faible, nous mettons les radioisotopes sous forme de précipité pour augmenter le rendement de détection.

Pour les radioisotopes qui émettent un rayonnement γ avec un faible rendement ou un rayonnement β^- pur, nous avons détecté le rayonnement β à l'aide d'un compteur Geiger à circulation de gaz (hélium à 0,5 p. 100 d'isobutane). Pour éviter l'autoabsorption des rayonnements dans un liquide, les radioisotopes sont alors sous forme de précipité. Ainsi le nickel est précipité par la diméthylglyoxime et le calcium par l'acide sulfurique en milieu alcoolique.

Les étalons des éléments à doser sont traités de façon à les mettre sous la même forme géométrique que les radioisotopes provenant de l'échantillon. Leur radioactivité est mesurée dans les mêmes conditions.

4.9. Sensibilité

Dans le tableau IV nous avons reporté les valeurs de la masse limite détectable des éléments recherchés dans l'analyse systématique, après 7 jours d'irradiation, dans un flux de neutrons thermiques de $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La masse limite est proportionnelle au nombre limite d'impulsions détectable égal à :

$$N_L = 2,7 + 3,3 \sqrt{n_B + \frac{n_B \Delta t}{\tau}}$$

où n_B est le nombre d'impulsions du bruit de fond, pendant la durée Δt de la mesure de la radioactivité de l'échantillon et τ la durée d'une détermination préalable de ce bruit de fond. N_L correspond à une teneur donnant, avec une confiance de 95 p. 100 un nombre d'impulsions qui ne pourrait être obtenu à partir du bruit de fond seul qu'avec une probabilité de 5 p. 100 [42] [48].

La concentration en $\mu\text{g/g}$ dépend de la masse de molybdène irradié ; elle est égale à la masse limite détectable exprimée en μg lorsque la masse irradiée est de 1 g.

La masse limite détectable peut être nettement diminuée par rapport aux valeurs que nous donnons en augmentant le flux d'irradiation.

TABLEAU IV. — Radioisotopes utilisés pour le dosage des impuretés au cours de l'analyse systématique du molybdène. Rayonnements détectés pour la mesure de leur radioactivité. Masse limite d'élément détectable après une durée d'irradiation de 7 jours dans un flux de neutrons de $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Élé- ment	Radio- isotope utilisé	Période de décroissance	Rayonnement mesuré et énergie détectée (MeV)	Masse limite détectable (μg)
Na	²⁴ Na	15 heures	γ 2,75 γ 1,37	0,00002
K	⁴² K	12,4 heures	γ 1,52	0,01
Ca	⁴⁵ Ca	165 jours	β^- 0,3	0,01
Sc	⁴⁶ Sc	84 jours	γ 0,89 γ 1,12	0,00001
Cr	⁵¹ Cr	27,8 jours	γ 0,32	0,001
Mn	⁵⁶ Mn	2,57 heures	γ 0,85	0,00005
Fe	⁵⁹ Fe	45 jours	γ 1,10 γ 1,29	0,1
Co	⁶⁰ Co	5,26 ans	γ 1,17 γ 1,33	0,0003
Ni	⁶⁵ Ni	2,56 heures	β^- 2,1	0,003
Cu	⁶⁴ Cu	12,8 heures	γ 0,51	0,0006
Zn	⁶⁵ Zn ⁶⁹ Zn	245 jours 13,9 heures	γ 1,115 γ 0,44	0,004
Ga	⁷² Ga	14,1 heures	γ 0,83 γ 0,60	0,0001
As	⁷⁶ As	26,4 heures	γ 0,55	0,00005
Se	⁷⁵ Se	120 jours	γ 0,136 γ 0,280	0,002
Rb	⁸⁶ Rb	18,7 jours	γ 1,08	0,02
Sr	⁸⁵ Sr	65 jours	γ 0,51	0,05
Ag	¹¹⁰ Ag	253 jours	γ 0,66	0,001
Cd	¹¹⁵ Cd $\downarrow$ ^{115m} In	53,5 heures 4,5 heures	γ 0,335	0,001
In	¹¹⁴ In	50 jours	γ 0,192 γ 0,558	0,001
Sb	¹²² Sb ¹²⁴ Sb	2,68 jours 60,3 jours	γ 0,56 γ 0,60	0,0005
Te	^{131m} Te	30 heures	γ 0,150	0,006
Cs	¹³⁴ Cs	2,05 ans	γ 0,60 γ 0,80	0,0004
Ba	¹³¹ Ba	12 jours	γ 0,496	0,01
Terres rares	¹⁴⁰ La ¹⁴¹ Ce	40,2 heures 32,5 jours	β^- β^-	0,0001 0,01
Hf	¹⁸¹ Hf	42,5 jours	γ 0,113 γ 0,482	0,0001
Ta	¹⁸² Ta	115 jours	0,068 γ 1,12 1,22	0,001
W	¹⁸⁷ W	23,9 heures	0,072 γ 0,479 0,686	0,0002
Th	²³³ Pa	27 jours	γ 0,098 γ 0,31	0,0001

5. DOSAGE DU ZIRCONIUM DANS LE MOLYBDÈNE

Nous avons déjà vu que le radioisotope ^{95}Zr produit par la réaction $^{94}\text{Zr}(n, \gamma)^{95}\text{Zr}$ peut aussi être produit à partir du molybdène par la réaction $^{98}\text{Mo}(n, \alpha)^{95}\text{Zr}$. Ce radioisotope se désintègre en émettant un rayonnement β^- et un rayonnement γ de 0,72 MeV ; il donne par filiation radioactive le radioisotope ^{95}Nb de période 35 jours avec un rayonnement γ dont l'énergie est très voisine de celle de ^{95}Zr . Les pics photoélectriques de ^{95}Nb et de ^{95}Zr ne peuvent être séparés en utilisant un cristal NaI(Tl), dont le pouvoir de résolution n'est pas suffisant. De plus, le radioisotope ^{95}Nb est produit à partir du molybdène par la réaction (n, p) . Ainsi, en plus de la production de ^{95}Zr à partir du molybdène, une erreur dans le dosage du zirconium peut être introduite par la présence d'une quantité incontrôlable de ^{95}Nb .

5.1. Principe du dosage

Pour permettre le dosage du zirconium nous avons utilisé une méthode analogue à celle utilisée pour doser le sodium dans l'aluminium [39] [8]. Une masse m_1 d'un échantillon de molybdène et une masse m_2 de zirconium sont placées dans un tube étanche en cadmium dont les parois ont environ 1 mm d'épaisseur. Ce tube en cadmium est introduit dans un tube d'irradiation en aluminium dans lequel sont placés à 4 cm environ du cadmium une masse m_3 de molybdène de même provenance que le précédent et une masse m_4 de zirconium.

Soient A_1, A_2, A_3, A_4 les radioactivités au même moment du ^{95}Zr des échantillons correspondants de mêmes indices. Soient C la concentration réelle en zirconium du molybdène et C_b le « blanc » ou concentration apparente en zirconium produit par la réaction (n, α) .

Soit ρ la constante qui relie la radioactivité à la masse de zirconium à l'extérieur du cadmium, c'est-à-dire, dans le flux total du réacteur :

$$\rho = \frac{A_4}{m_4} = \frac{A_3}{m_3(C + C_b)} \quad (1)$$

$$(2)$$

Nous supposons que la réaction (n, α) ne se produit que dans le flux des neutrons rapides et que ce flux n'est pas modifié par le cadmium. La radioactivité du blanc est reliée à $C_b m_1$ par la même constante ρ . Le flux de neutrons thermiques est atténué ou pratiquement annulé par le cadmium : soit ρ' la constante reliant la radioactivité produite par la réaction (n, γ) à la masse irradiée :

$$A_2 = \rho' m_2 \quad (3)$$

$$A_1 = \rho' C m_1 + \rho C_b m_1 \quad (4)$$

De ces 4 égalités il est possible de tirer les valeurs de C_b et de C :

$$C_b = \frac{A_2 A_3 m_1 m_4^2 - A_1 A_4 m_2 m_3 m_4}{A_2 A_4 m_1 m_2 m_4 - A_4^2 m_1 m_2 m_3} \quad (5)$$

$$C = \frac{m_2 m_4 (A_3 m_1 - A_1 m_3)}{m_1 m_3 (A_4 m_2 - A_2 m_4)} \quad (6)$$

Lorsque C_b est connu, la concentration réelle est donnée par la formule :

$$C = \frac{A_3 m_4}{A_4 m_3} - C_b \quad (7)$$

Si le flux de neutrons thermiques est réduit d'un facteur de l'ordre de 10^6 par l'écran de cadmium la radioactivité A_2 est pratiquement nulle et les formules (5) et (6) deviennent :

$$C_b = \frac{A_1 m_4}{A_4 m_1} \quad (8)$$

$$C = \frac{m_4 (A_3 m_1 - A_1 m_3)}{m_1 m_3 A_4} \quad (9)$$

5.2. Séparations chimiques

Les séparations chimiques permettent d'abord d'isoler le zirconium en le séparant du molybdène et des autres impuretés. Le niobium est ensuite extrait dans les échantillons et les étalons dans un intervalle de temps qui ne dépasse pas une heure. Ainsi est éliminé le niobium produit par la réaction (n, p) . La même quantité relative de niobium se formera dans les échantillons et les étalons par filiation radioactive. La radioactivité de ^{95}Zr est déterminée dans le pic photoélectrique de 0,72 MeV à l'aide d'un détecteur NaI(Tl) à puits.

Les traitements chimiques comportent les opérations suivantes :

— a) *Dissolution*. — Chaque échantillon irradié (200 à 800 mg de molybdène) est dissous dans l'eau régale.

— b) *Extraction du molybdène*. — L'acide nitrique est ensuite éliminé par ébullition en présence d'un excès d'acide chlorhydrique concentré. La solution est ajustée à une concentration de 6 N en HCl et le molybdène est extrait par la méthylisobutylcétone.

— c) *Extraction du zirconium*. — La solution aqueuse précédente est ajustée à une concentration 4 M HNO_3 et le zirconium est extrait par le T. T. A. en solution 0,5 M dans le xylène. Le zirconium est réextrait en agitant la phase organique avec un même volume d'une solution HNO_3 0,25 N — HF 0,25 N. La presque totalité du niobium est déjà éliminée par cette séparation.

— d) *Extraction du niobium*. — La solution aqueuse précédente est ajustée à une concentration 3 M en H_2SO_4 et 10 M en HF. Le niobium est extrait par la méthylisobutylcétone. Cette opération est effectuée aussi sur une partie aliquote de chaque étalon.

5.3. Réalisation du dosage et résultats

Nous avons effectué l'irradiation de divers échantillons de molybdène pesant chacun 600 mg environ pendant 1 semaine sous un flux de neutrons ther-

miques de 3.10^{12} neutrons.cm⁻².s⁻¹ dans le réacteur nucléaire EL 3. Un flux plus élevé de neutrons provoque la fusion du cadmium. Les séparations chimiques ont été effectuées trois semaines après la fin de l'irradiation.

La radioactivité de l'étalon zirconium placé dans le tube de cadmium est négligeable. Nous avons appli-

qué les formules simplifiées (8) et (9) pour calculer les concentrations en zirconium. Dans nos conditions d'irradiation, nous avons obtenu un blanc ou concentration apparente en zirconium égal à 0,1 µg/g. Les teneurs réelles en zirconium des échantillons analysés sont de quelques dixièmes de µg/g.

Résultats d'analyse

TABLEAU V

Résultats d'analyse en µg/g
de quatre échantillons de molybdène.

Élé- ments	Molybdène industriel			Molybdène 3 refondu sous ultravide
	1	2	3	
Na	≤ 0,0003	≤ 0,0001	≤ 0,00004	≤ 0,0001
K	≤ 0,03	≤ 0,02	≤ 0,07	≤ 0,05
Rb			≤ 0,05	≤ 0,1
Cs	≤ 0,0007	≤ 0,0007	≤ 0,0008	≤ 0,001
Ca			≤ 0,02	≤ 0,09
Sr			≤ 0,1	≤ 0,1
Ba			≤ 0,02	≤ 0,1
Sc	≤ 0,0001	≤ 0,0003	≤ 0,0002	≤ 0,001
Cr	3,5	4,6	21	0,06
Mn	0,08	0,28	5,7	0,03
Fe	25	16	49	≤ 0,2
Co	0,34	0,45	1,4	0,01
Ni	13	8,5	28	≤ 0,05
Cu	0,13		5,3	0,04
Zn	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,009	≤ 0,03
Ag	≤ 0,003	≤ 0,003	≤ 0,002	≤ 0,005
Cd	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,01	≤ 0,03
La	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,0005	≤ 0,001
Ce			≤ 0,02	≤ 0,04
Hf	≤ 0,005	≤ 0,001	0,002	≤ 0,002
Ta		0,24	0,1	0,1
W	92	38	65	58
Th	≤ 0,006	≤ 0,0009	≤ 0,0002	≤ 0,0004
Ga	≤ 0,001	≤ 0,001	0,002	≤ 0,001
In			≤ 0,002	≤ 0,004
As	≤ 0,0002	≤ 0,0002	≤ 0,001	≤ 0,0002
Sb	≤ 0,0002	≤ 0,0002	≤ 0,0001	≤ 0,0003
Se			≤ 0,004	≤ 0,005
Te	≤ 0,01	≤ 0,02	≤ 0,01	≤ 0,02

Nous avons appliqué les méthodes d'analyse que nous avons mises au point à des échantillons de molybdène industriel et à des échantillons purifiés au Centre d'Études de Chimie Métallurgique de Vitry. Le tableau V donne les résultats d'analyse de quelques échantillons. Les échantillons de pureté commerciale dont les résultats d'analyse figurent dans ce tableau sont produits par la réduction de l'oxyde de molybdène suivie d'une fusion sous vide. Les principales impuretés sont constituées par les éléments de transition de la première série (Fe, Ni, Mn, Cr, Cu) et le tungstène. Il est possible de noter une nette variation de la pureté entre les trois échantillons qui sont de provenance analogue. Des mesures effectuées au Laboratoire [40] ont montré que la résistivité électrique varie dans le même sens que les teneurs en impuretés métalliques.

Nous avons effectué par ailleurs des dosages d'un nombre limité d'éléments dans des échantillons de molybdène qui n'ont pas été refondus sous vide. Aux impuretés précédentes s'ajoutent quelques µg/g de sodium et d'arsenic. Une fusion sous vide permet d'éliminer ces éléments [41].

L'échantillon 4 a été refondu sous ultra-vide par chauffage par haute fréquence sur nacelle de cuivre refroidie. Il est possible de noter une purification très nette en éléments de transition de la première série. Par contre, les teneurs en tungstène et en tantale, éléments réfractaires, ne varient pas.

Récemment, une méthode de purification a été mise au point au Laboratoire pour éliminer le tungstène par échange d'ions. Les résultats analytiques ont montré que cette nouvelle méthode permet d'abaisser actuellement la teneur en tungstène à 0,4 µg/g.

CONCLUSIONS

Le schéma de séparations chimiques que nous avons mis au point pour réaliser l'analyse systématique du molybdène, s'ajoute aux schémas qui sont utilisés au Centre d'Études de Chimie Métallurgique, pour analyser d'autres métaux. Dans ce nouveau schéma nous avons beaucoup développé l'emploi des résines échangeuses d'ions sans abandonner les méthodes de précipitation et d'extraction dans un solvant organique. Nous avons particulièrement étudié l'affinité du molybdène et d'autres éléments pour une résine échangeuse d'ions dans une solution contenant de l'eau oxygénée. Les complexes peroxygénés formés avec Mo, W, Nb, Ta.

ont permis de réaliser une séparation originale de ces éléments.

Au cours de cette analyse il est possible de doser une quarantaine d'éléments sur une seule prise d'essai avec des limites de détection inférieures à 0,1 µg/g pour un flux de neutrons de 3.10^{12} cm⁻².s⁻¹. D'autres éléments peuvent être dosés sur des prélèvements de

molybdène irradiés séparément. Les résultats d'analyse ont permis la mise au point des méthodes de purification du molybdène. En combinant une purification par échange d'ions et une fusion sous ultra-vide il sera possible dans un proche avenir d'obtenir un métal dont la teneur globale en impuretés recherchées sera inférieure à 1 µg/g.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Colloque sur les nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté. — *C. N. R. S.*, Paris, 1959.
- [2] Colloque International sur le fer de très haute pureté. — *C. N. R. S.*, Paris, 1966.
- [3] J. GAITTET. — *Ann. Chim.*, 1960, **3**, 1219.
- [4] L. FOURNET. — *Ann. Chim.*, 1962, **7**, 763.
- [5] M. CUYPERS. — *Ann. Chim.*, 1964, **9**, 509.
- [6] E. P. MIGNONSIN et Ph. ALBERT. — *Bull. Soc. Chim.*, France, 1965, 553.
- [7] A. LESBATS. — *Ann. Chim.*, 1968, **3**, 293.
- [8] A. LESBATS. — *Ann. Chim.*, 1969, **4**, 29.
- [9] N. DESCHAMPS, A. LOEILLOT et Ph. ALBERT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **254**, 682 ; N. DESCHAMPS, Thèse, Paris, 1966.
- [10] J. L. DEBRUN. — Thèse, Orsay, 1969.
- [11] H. G. DOGE. — *Anal. Chim. Acta*, 1967, **38**, 207.
- [12] H. G. DOGE, G. EHRLICH, H. GROSSE-RUYKEN, O. GROSSMANN et B. NEEF. — 2^e Intern. Symposium « Reinstoffe in Wissenschaft und Technik », Dresden, 1965, Teil 2, 485.
- [13] G. PINTÉ. — Thèse C. N. A. M., Paris, 1968, Rapport C. E. A. R3267.
- [14] M. FEDOROFF. — *C. R. Acad. Sci.*, 1968, **267 C**, 1227.
- [15] N. DESCHAMPS et M. FEDOROFF. — *Z. Anal. Chem.*, 1969, **247**, 221.
- [16] M. FEDOROFF. — *C. R. Acad. Sci.*, 1970, **270 C**, 486.
- [17] M. FEDOROFF. — *C. R. Acad. Sci.*, 1970, **271 C**, 399.
- [18] M. FEDOROFF. — *C. R. Acad. Sci.*, 1970, **270 C**, 692; *Nucl. Instr. and Methods*, 1971, **91**, 173.
- [19] M. FEDOROFF. — *Bull. Soc. Chim.*, France, 1970, 1233.
- [20] C. M. LEDERER, J. M. HOLLANDER et J. PERLMAN. — Table of isotopes Sixth Edition, John Wiley and Sons, 1967.
- [21] M. J. KSYCKI et L. F. YNTEMA. — *J. Electrochem. Soc.*, 1949, **96**, 48.
- [22] T. T. CAMPBELL. — *J. Electrochem. Soc.*, 1959, **106**, 119.
- [23] A. L. LEVINSKAS. — *Elektrokhimija*, 1965, **1**, 115.
- [24] R. KLEMENT. — *Z. Anal. Chem.*, 1952, **136**, 17.
- [25] F. W. E. STRELOW. — *Anal. Chem.*, 1963, **35**, 1279.
- [26] J. S. FRITZ et L. H. DAHMER. — *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 1272.
- [27] E. F. SPANO et T. E. GREEN. — *Anal. Chem.*, 1966, **38**, 10.
- [28] M. FEDOROFF. — *Bull. Soc. Chim.*, France, 1968, **8**, 3451.
- [29] O. SAMUELSON. — *Svensk. Kem. Tid.*, 1940, **52**, 115.
- [30] F. NELSON, T. MURASE et K. A. KRAUS. — *J. Chromatog.*, 1964, **13**, 503.
- [31] K. A. KRAUS et G. E. MOORE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1460.
- [32] M. GRIFFING, T. DEVRIES et M. G. MELLON. — *Anal. Chem.*, 1954, **19**, 654.
- [33] N. DESCHAMPS, A. LOEILLOT et Ph. ALBERT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **254**, 682.
- [34] K. A. KRAUS et F. NELSON. — Proc. 1st Intern. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Genève, 1956, vol. 7, 113, Session 9 B 1, P/837.
- [35] B. TRÉMILLON. — Les séparations par les résines échangeuses d'ions, Gauthier-Villars, 1965.
- [36] H. GOTO, Y. KAKITA et T. FURUKAWA. — *Nippon Kagaku, Zasshi*, 1958, **79**, 1513.
- [37] G. W. C. MILNER, G. A. BARNETT et A. A. SMALES. — *Analyst*, 1955, **80**, 380.
- [38] P. C. STEVENSON et H. G. HICKS. — *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 1517.
- [39] W. BOCK WERTHMANN et SCHULZE. — Proceedings of the 1961 Intern. Conf. Modern Trends in activation analysis College Station, Texas, 15-16 décembre 1961.
- [40] J. P. TOUBOUL. — Thèse, Paris, 1970 ; 3^e Symposium International, Dresden, mai 1970.
- [41] P. AILLOUD. — Communication personnelle.
- [42] L. A. CURRIE. — *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 586.

